

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225778

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

---

(51)Int.Cl. C09J151/06  
C08L 51/00

---

(21)Application number : 07-031111 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1995 (72)Inventor : SUGIURA MOTOYUKI  
YAMADA TOMIO  
OMURA HIROSHI

---

## (54) HOT-MELT TYPE ADHESIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hot-melt type adhesive composition which is excellent in melt flowability and heat resistance on hot-melt fusing as well as excellent in adhesion between thermoplastic resin moldings such as bulks, sheets or films, particularly adhesion between different kinds of resins, for example, different in polarity or between resin moldings and metals.

CONSTITUTION: This hot-melt type adhesive composition is composed of a graft copolymer comprising a segment containing a nonpolar olefin polymer such as polyethylene or polypropylene and a vinyl polymer segment such as a polystyrene. This graft copolymer has a multi-phase structure where the dispersion phase formed by one segment are finely dispersed in the continuous phase formed by the other segment. The adhesive composition is formed to a film, placed between the substrate, heated to firmly bond these substrates.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

DERWENT-ACC-NO: 1996-451062

DERWENT-WEEK: 199645

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hot-melt type adhesive compsn. for adhering moulded parts - comprises graft copolymer thermoplastic resin contg. non-polar polyolefin and vinyl! polymers in fine dispersion phase

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON OELS & FATS CO LTD[NIOF]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0031111 (February 20, 1995)

PATENT-FAMILY:

X	PUB-NO <u>JP 08225778 A</u>	PUB-DATE September 3, 1996	LANGUAGE N/A	PAGES 008	MAIN IPC C09J 151/06
---	--------------------------------	-------------------------------	-----------------	--------------	-------------------------

APPLICATION-DATA:

PUB-NO JP 08225778A	APPL-DESCRIPTOR N/A	APPL-NO 1995JP0031111	APPL-DATE February 20, 1995
------------------------	------------------------	--------------------------	--------------------------------

INT-CL (IPC): C08L051/00, C09J151/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08225778A

BASIC-ABSTRACT:

A hot-melt type adhesive compsn. (P) is a multiphase structure thermoplastic resin (A), which is a graft copolymer (A1) consisting of segment(s) (A1a) contg. non-polar polyolefin type polymer and vinyl type polymer segment(s) (A1B) and discontinuous phases of one type segment have been finely dispersed in a continuous phase formed from the other type segment.

USE - (P) is suitable for adhering block, sheet, or film type moulded prods. mfd. from various thermoplastic resins, partic. from different thermoplastic resins, different in polarity and/or adherence or thermoplastics and metals. Therefore, (P) is suitable as an adhesive for car, electric, and electronic parts, construction materials, and various articles.

ADVANTAGE - (P) is excellent in melt flowability and heat resistance during application and flexibility and peeling strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HOT MELT TYPE ADHESIVE COMPOSITION ADHERE MOULD PART COMPRISE GRAFT COPOLYMER THERMOPLASTIC RESIN CONTAIN NON POLE POLYOLEFIN POLYVINYL POLYMER FINE DISPERSE PHASE

DERWENT-CLASS: A18 A81 G03 L03 V04

CPI-CODES: A04-G01E; A10-C03; A12-A01A; A12-A05B2; G03-B02D; G03-B02D3; G03-B04; L03-D05A;

EPI-CODES: V04-R04; V04-X;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; G0340\*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 G0384\*R ; G0566\*R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 F89 ; G0022\*R D01 D51 D53 D22\*R F47 ; G0022\*R D01 D51 D53 D60 F35\*R ; G0022\*R D01 D51 B3 F26\*R F30\*R ; H0088

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the heating melting mold adhesives constituent used for adhesion between the different-species resin mold goods with which properties, such as adhesion between the mold goods of the shape of massive [ of thermoplastics ], the shape of a sheet, and a film, especially a polarity, differ.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Since thermoplastics, such as thermoplastic elastomer, an olefin system polymer, a vinyl system polymer, and engineering plastics, is excellent in physical properties, the moldability, the surface characteristic, etc., it is processed the shape of massive and a sheet, in the shape of a film, etc. according to the purpose, and is used in fields, such as an automobile, the electrical and electric equipment and an electron, construction, and miscellaneous goods. [ many ] And these mold goods need to paste up two or more mold goods in order to consider as the product of a request configuration, or in order to attain advancement of the engine performance, and diversification of a function, and it is necessary to make them compound-ize. For this reason, the adhesives of simple and the heating melting mold (hot melt mold) which was excellent in bond strength are called for.

[0003] As such adhesives, the propylene-alpha olefin copolymer chlorinated to an ethylene-vinyl acetate-glycidyl ester ternary polymerization object and JP,3-39380,A at JP,48-89236,A is indicated. Furthermore, the styrene maleic anhydride copolymer is proposed by an unsaturated-carboxylic-acid (ester)-alpha olefin copolymer and JP,6-287531,A at JP,3-52980,A.

**[0004]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these various adhesives have come to show the adhesive property which can still be satisfied to the mold goods of common thermoplastics. And the adhesion between the mold goods of thermoplastics of a different kind is hardly pasted up on the mold goods of another side, although one mold goods are pasted to some extent, since the polarities of both mold goods differ. Therefore, there is a problem that adhesion between both mold goods is not performed effectively.

[0005] This invention is made paying attention to the problem of the above conventional techniques. The place made into the purpose is to offer the heating melting mold adhesives constituent excellent in the adhesive property between mold goods, such as the shape of the shape of massive [ of thermoplastics ], and a sheet, and a film, and the adhesive property between the different-species resin mold goods with which especially properties, such as a polarity, differ and the adhesive property between resin mold goods and a metal while excelling in the melting fluidity and thermal resistance at the time of heating adhesion.

**[0006]**

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the graft copolymer in which specific polyphase structure is shown being excellent in an adhesive property with thermoplastics, such as thermoplastic elastomer, an olefin system polymer, a vinyl system

polymer, and engineering plastics, and excelling in the fluidity at the time of melting, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose.

[0007] That is, it is the graft copolymer which consists of the segment and vinyl system polymer segment containing a nonpolar olefin system polymer in invention of a heating melting mold adhesives constituent according to claim 1, and the dispersed phase formed of one segment consists of thermoplastics in which the polyphase structure currently minutely distributed in the continuous phase formed of the segment of another side is shown.

[0008] In invention according to claim 2, the segment containing a nonpolar olefin system polymer is a copolymer segment of ethylene, and acrylic ester, a methacrylic acid or vinyl ester in invention according to claim 1. In addition, it names an acrylic and methacrylic one an acrylic (meta) generically.

[0009] In invention according to claim 3, the segment containing a nonpolar olefin system polymer is a copolymer segment of ethylene and the monomer containing an epoxy group, a carboxyl group, or a hydroxyl group in invention according to claim 1.

[0010] Below, this invention is explained at a detail. The segment containing the nonpolar olefin system polymer which constitutes the graft copolymer in which polyphase structure is shown means the segment formed from the homopolymer of the nonpolar alpha olefin monomer obtained by the high-pressure radical polymerization, inside low voltage ionic polymerization, etc., the copolymer of two or more kinds of nonpolar alpha olefin monomers, or the copolymer of a nonpolar alpha olefin monomer and a polar vinyl system monomer. As a nonpolar alpha olefin monomer, ethylene, a propylene, butene-1, a hexene -1, octene -1, and 4-methyl pentene -1 kind are mentioned, and ethylene, a propylene, butene-1, and 4-methyl pentene -1 are used preferably especially.

[0011] As an example of the above-mentioned nonpolar alpha olefin polymer or a copolymer [it is called a polymer below (\*\*)], low density polyethylene, super-low density polyethylene, super\*\*\*\*\*\*, high density polyethylene, low molecular weight polyethylene, ultra high molecular weight polyethylene, ethylene propylene rubber, polypropylene, polybutene, a Pori 4-methyl pentene, etc. can be mentioned. Moreover, these nonpolar alpha olefin (\*\*) polymers can also be mixed and used.

[0012] The polar vinyl monomer in the copolymer which consists of a nonpolar alpha olefin monomer and a polar vinyl system monomer says a monomer with as copolymerizable a vinyl group as a nonpolar alpha olefin monomer. As this monomer, for example An acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, alpha, such as a maleic anhydride, an itaconic acid, itaconic acid anhydride, the bicyclo (2, 2, 1)-5-heptene -2, and 3-dicarboxylic acid, beta-unsaturated carboxylic acid, and its metal salt, A methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic-acid t-butyl, 2-ethylhexyl acrylate, a methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl, alpha, such as t-butyl methacrylate and 2-ethylhexyl methacrylate, beta-unsaturated-carboxylic-acid ester, Vinyl acetate, propionic-acid vinyl, caproic-acid vinyl, caprylic-acid vinyl, Vinyl ester, such as lauric-acid vinyl, stearic acid vinyl, and thoria RUORU vinyl acetate Partial saturation glycidyl group content monomers, such as metaglycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and itaconic-acid monoglycidyl ester, Hydroxyl-group content monomers, such as acrylic-acid hydroxyethyl, acrylic-acid hydroxypropyl, methacrylic-acid hydroxyethyl, methacrylic-acid hydroxypropyl, and vinyl alcohol, are mentioned.

[0013] As an example of the copolymer which consists of a nonpolar alpha olefin monomer and a polar vinyl monomer An ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methyl-acrylate copolymer, An ethylene-ethyl acrylate, an ethylene-acrylic-acid isopropyl copolymer, An ethylene-acrylic-acid n-butyl copolymer, an ethylene-isobutyl acrylate copolymer, An ethylene-2-ethylhexyl acrylate copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, An ethylene-methyl-methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl methacrylate copolymer ethylene-methacrylic-acid isopropyl copolymer, An ethylene-n-butyl methacrylate copolymer, an ethylene-methacrylic-acid isobutyl copolymer, An ethylene-2-ethylhexyl methacrylate copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ethylene-propionic-acid vinyl copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate-maleic-anhydride copolymer, An ethylene-ethyl-acrylate-glycidyl methacrylate copolymer, an ethylene-vinyl acetate-glycidyl methacrylate copolymer, An ethylene-

glycidyl methacrylate copolymer, an ethylene-methacrylic-acid hydroxyethyl copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, an ethylene-vinyl acetate-vinyl alcohol copolymer, etc. are mentioned. These copolymers can also be mixed and used. Moreover, the copolymer which consists of a nonpolar alpha olefin (\*\*\*) polymer, and a nonpolar alpha olefin and a polar vinyl system monomer can also be mixed and used.

[0014] A copolymer with the monomer containing at least one sort of polar groups chosen from the group which consists of ethylene, an epoxy group, a carboxyl group, and a hydroxyl group among these olefin system polymers is desirable in order to aim at adhesive improvement. For example, the copolymer containing ethylene, an acrylic acid (meta), a maleic anhydride, metaglycidyl acrylate (meta), and a vinyl alcohol unit etc. is mentioned.

[0015] Moreover, it is desirable that it is a copolymer with ethylene, acrylic ester (meta), or vinyl ester in order to improve flexibility. For example, the copolymer of ethylene, and a methyl acrylate (meta), ethyl, n-butyl, 2-ethylhexyl and vinyl acetate is mentioned.

[0016] Furthermore, polyethylene, polypropylene, and polybutene are desirable in order to raise thermal resistance. Next, the vinyl system polymer which forms another segment which constitutes the graft copolymer in which polyphase structure is shown means the polymer formed of the polymerization of a vinyl system monomer. As this vinyl system monomer, specifically Styrene and nuclear substitution styrene, for example, methyl styrene, Dimethyl styrene, ethyl styrene, isopropyl styrene, KURORU styrene, Vinyl aromatic series monomers, such as alpha-permutation styrene, for example, alpha methyl styrene, and alpha-ethyl styrene, The alkyl ester of the carbon numbers 1-7 of an acrylic acid or a methacrylic acid, an acrylic acid, or a methacrylic acid, For example, methyl - of an acrylic acid (meta), ethyl -, propyl -, isopropyl -, Acrylic ester (meta) monomers, such as butyl -, glycidyl -, and 2-hydroxypropyl -, Cyanidation BINIRURO monomers, such as acrylonitrile or a methacrylonitrile, Vinyl ester monomers, such as vinyl acetate and propionic-acid vinyl, acrylamide, One sort of vinyl monomers, such as Monod of maleimide, such as acrylamide (meta) monomers, such as methacrylamide, a maleic anhydride, phenyl maleimide, and cyclohexyl maleimide, and a maleic acid and G ester, or two sorts or more are mentioned. A vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a vinylcyanide monomer, and a vinyl ester monomer are desirable from excelling in a moldability also especially in these.

[0017] As for the graft copolymer in which polyphase structure is shown, an olefin system polymer segment contains 55 - 80 % of the weight most preferably 40 to 90% of the weight five to 95% of the weight. Therefore, a graft copolymer contains a vinyl system polymer segment 45 to 20% of the weight most preferably 60 to 10% of the weight 95 to 5% of the weight.

[0018] It is hard coming to paste up with another side and is not desirable although adhesives will paste up with one side of the mold goods of thermoplastics of a different kind, if an olefine copolymer segment exceeds less than 5 % of the weight or 95 % of the weight.

[0019] The graft copolymer in which the polyphase structure as used in the field of this invention is shown means what the vinyl system polymer segment or olefin system polymer segment whose it is a different component is distributing to homogeneity mostly into the matrix of an olefin system polymer segment or a vinyl system polymer segment. 0.001-10 micrometers of 0.01-5 micrometers of particle diameter of the polymer currently distributed are 0.01-1 micrometer most preferably. When distributed resin particle diameter is less than 0.001 micrometers, the reinforcement of adhesives falls and is not desirable, if the adhesive property of a dispersed phase falls and a distributed resin particle exceeds 10 micrometers.

[0020] In addition, although this graft copolymer usually uses an olefin system polymer segment as a trunk and uses a vinyl system polymer segment as a branch from the facilities on manufacture, it may be structure which uses a vinyl system polymer segment as a trunk, and uses an olefin system polymer segment as a branch.

[0021] the number average degree of polymerization of the vinyl system polymer which is one of the segments in the graft copolymer in which polyphase structure is shown -- 5-10000 -- desirable -- 10-5000 -- it is 50-1000 most preferably. Since thermal resistance falls that a number average degree of

polymerization is less than five, it is not desirable. Moreover, if a number average degree of polymerization exceeds 10000, since the fluidity at the time of melting worsens, it is not desirable. [0022] As an approach of manufacturing this graft copolymer, by any approaches, such as a chain transfer method, the ionizing radiation irradiating method, etc. which are generally well learned as a graft-ized method, although it is good, the most desirable one is based on the approach shown below. Because, graft efficiency is high, and since the secondary condensation by heat does not take place, it is because the manufacture approach is simple more effectively [ the manifestation of the engine performance ].

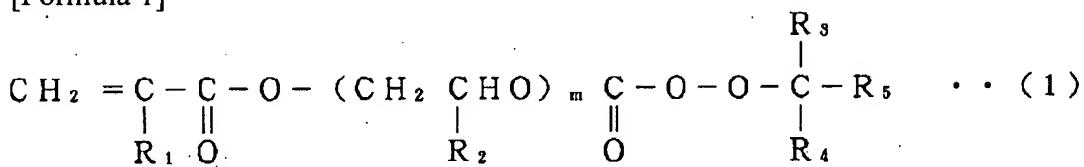
[0023] Hereafter, the desirable manufacture approach of a graft copolymer which shows polyphase structure is explained concretely. That is, water is made to suspend the olefin system polymer 100 weight section first. Independently one sort or two sorts or more of mixture of radical polymerization nature organic peroxide expressed with the following general formula (1) or (2) to at least one sort of vinyl system monomers 5 - the 400 weight sections As opposed to the vinyl system monomer 100 weight section 0.1 - 10 weight section, The solution in which 0.01 - 5 weight section was made to dissolve the radical polymerization initiator whose decomposition temperature for obtaining the half-life of 10 hours is 40-90 degrees C to a total of 100 weight sections of a vinyl monomer and radical polymerization nature organic peroxide is prepared. And this solution is added to said aqueous suspension, it heats on the conditions from which decomposition of a radical polymerization initiator does not arise substantially, and a vinyl system monomer, radical polymerization nature organic peroxide, and a radical polymerization initiator are made to sink into an olefin system polymer. Subsequently, make the temperature of this aqueous suspension rise, a vinyl system monomer and radical polymerization nature organic peroxide are made to copolymerize in an olefine copolymer, and a graft-ized precursor is obtained.

[0024] A desired graft copolymer can be obtained by kneading this graft-ized precursor under 100-300-degree C melting. At this time, even if it mixes an olefin system polymer or a vinyl system polymer independently to a graft-ized precursor and kneads under melting to it, a graft copolymer can be obtained. The graft copolymer which kneaded the graft-ized precursor and was obtained is the most desirable.

[0025] The radical polymerization nature organic peroxide expressed with said general formula (1) is a compound expressed with the following chemical formula-ization 1.

[0026]

[Formula 1]

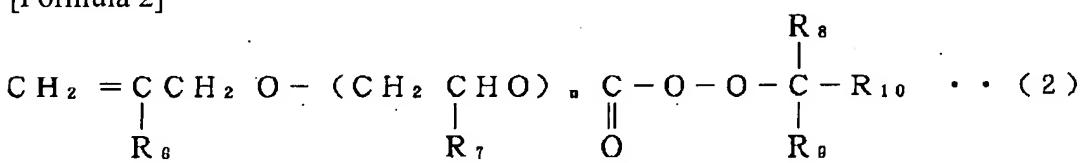


[0027] (Among a formula, in a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-2, and R2, a hydrogen atom or a methyl group, R3, and R4 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R5 shows [ R1 ] the alkyl group of carbon numbers 1-12, a phenyl group, an alkylation phenyl group, or the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12, respectively.) m is 1 or 2.

Moreover, the radical polymerization nature organic peroxide expressed with said general formula (2) is a compound expressed with the following chemical formula-ization 2.

[0028]

[Formula 2]



[0029] (Among a formula, in a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R7, a hydrogen atom or a methyl group, R8, and R9 show the alkyl group of carbon numbers 1-4, and R10 shows [ R6 ] the alkyl group of carbon numbers 1-12, a phenyl group, an alkylation phenyl group, or the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-12, respectively.) n is 0, 1, or 2.

[0030] moreover, as a compound expressed with a general formula (2) t-butyperoxy allyl carbonate; t-amyl peroxy allyl carbonate; t-hexyl peroxy allyl carbonate; 1, 1, 3, and 3-tetramethylbutylperoxy allyl carbonate;p-menthonaphptene peroxy allyl carbonate; cumyl peroxy allyl carbonate;t-butyperoxy meta-RIRUKA - BONE-TO;t-amyl peroxy meta-RIRUKA-BONE - TO; t-hexyl peroxy meta-RIRUKA-BONE - TO; 1, 1, 3, 3-tetramethylbutylperoxy meta-RIRUKA-BONE - TO; p-menthonaphptene peroxy meta-RIRUKA-BONE - TO; Cumyl peroxy meta-RIRUKA-BONE - TO; t-butyperoxy allyloxy ECHIRUKA-BONE - TO; t-amyl peroxy allyloxy ECHIRUKA-BONE - TO; t-hexyl peroxy allyloxy ECHIRUKA-BONE - TO; t-butyperoxy meta-RIROKISHIE chilca-BONE - TO; t-amyl pel KISHIMETARIOKISHIE chilca-BONE - TO; t-hexyl peroxy METARIOKISHIE chilca-BONE - TO; t-butyperoxy allyloxy isopropanal PIRUKA-BONE - TO; t-amyl peroxy allyloxy ISOPUROPIRUKA-BONE - TO; -- t-butyperoxy METARIOKISHI isopropanal PIRUKA-BONE-TO; -- t-amyl peroxy meta-RIROKISHIISOPUROPIRUKA-BONE-TO; -- t-hexyl peroxy meta-RIROKISHIISOPUROPIRUKA-BONE-TO etc. It can illustrate.

[0031] It is t-butylperoxy AKURIROIROKISHIE chilca preferably especially. - It is BONE-TO;t-butylperoxy meta-KURIROIROKISHIE chilca-BONE. - It is TO;t. - It is butylperoxy allyl carbonate;t-

butylperoxy meta-RIRUKA-BONE-TO.

[0032] After fabricating in request configurations, such as the shape for example, of a film, with a heat press etc., it can be used as adhesives, and also the adhesives constituent of this invention can also be used, after being the extrusion briquetting machine of a roll mixer, a Banbury mixer, a kneader, a monopodium, or two shafts etc., carrying out melting mixing with other thermoplastics and fabricating in a request configuration, for example, there is shearing force. the shape of moreover, a particle -- it can also be used as powdered. As other thermoplastics, an elastomer, ABS system resin, polyamide system resin, polyester system resin, polycarbonate system resin, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, poly arylene sulfide system resin, polyarylate system resin, etc. can be mentioned, for example. The blending ratio of coal of other thermoplastics has the desirable 1 - 100 weight section to the thermoplastics 100 weight section which shows said polyphase structure, and its 5 - 40 weight section is especially desirable.

[0033] And adherends can be pasted up by infixing and heating the adhesives of a predetermined configuration between adherends, and fusing adhesives. In this case, it is desirable to pressurize adherend. Adhesion conditions, such as temperature at the time of adhesion, a pressure, and time amount, are suitably set up according to conditions, such as a class of adhesives, a class of adherend, and adhesion area.

[0034] As adherend, metals, such as thermoplastics, such as engineering plasticses, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polystyrene, and a polyamide, a vinyl system polymer, and thermoplastic elastomer, and aluminum, are mentioned. As the configuration, the shape of the shape of massive and a sheet and a film etc. is mentioned.

[0035] In this invention, in the range which does not deviate from the meaning of invention, even if it adds additives, such as tackifiers, such as an organic flame retarder of inorganic flame retarders, such as a magnesium hydroxide and hydroxylation aluminum, a halogen system, and the Lynn system, rosin, and polyterpene system resin and petroleum resin, a metal powder, an antioxidant, an ultraviolet-rays inhibitor, lubricant, a dispersant, a coupling agent, a foaming agent, a cross linking agent, a coloring agent, and carbon black, further, it does not interfere.

[0036] By using the heating melting mold adhesives constituent of this invention, bond strength between the different-species resin mold goods with which especially properties, such as a polarity, differ, or between resin mold goods and a metal, such as peel strength and impact strength, can be raised between mold goods, such as the shape of the shape of the mass of thermoplastics, and a sheet, and a film. And it excels in the melting fluidity and thermal resistance at the time of heating adhesion.

[0037]

[Example] Below, an example and the example of a comparison explain this invention still more concretely.

(Example 1) 2500g of pure water was put into the autoclave made from stainless steel with a volume of 5l., and polyvinyl alcohol 2.5g was further dissolved in it as suspension. Into this, polypropylene "Nippon Oil polypropylene F450J" (trade name made from Nippon Oil Chemistry) 700g was put in as an olefin system polymer, and it stirred and distributed. Independently, t-butylperoxy meta-KURIROIROKISHIE chilca-BONE-TO 6g was dissolved in styrene 300g as a vinyl monomer as "NAIPA-benzoyl peroxide B" (trade name by Nippon Oil & Fats Co., Ltd.) 1.5g as a radical polymerization initiator, and radical polymerization nature organic peroxide, and this solution was thrown in and stirred in said autoclave.

[0038] Next, the vinyl monomer containing a radical polymerization initiator and radical polymerization nature organic peroxide was infiltrated into the epoxy group content ethylene copolymer by carrying out the temperature up of the autoclave to 60-65 degrees C, and stirring it for 2 hours. Then, temperature was raised to 80-85 degrees C, it maintained at the temperature for 7 hours, the polymerization was completed, it rinsed and dried, and the graft-sized precursor (a) was obtained. It was 850, when ethyl acetate extracted the styrene polymer in this graft-sized precursor (a) and the number average degree of polymerization was measured by the gel permeation chromatograph (GPC).

[0039] Subsequently, the graft copolymer (A) was obtained by extruding this graft-sized precursor (a)

and making it graft--ization-react at 200 degrees C with a lab PURASUTO mill 1 shaft extruder (made in Oriental Energy Machine factory).

[0040] When this graft copolymer (A) was observed with the scanning electron microscope "JEOL JSM T300" (trade name by JEOL Co., Ltd.), real ball-like resin with a particle diameter of 0.3-0.5 micrometers was the polyphase structure distributed to homogeneity.

[0041] In addition, the graft efficiency of a styrene polymer was 53.5 % of the weight at this time. Heat press forming of the obtained graft copolymer (A) was carried out with the heat press briquetting machine (product made from Kamishima Machine), and the 10cmx10cmx0.2mm film glue test piece was produced. It inserted between the polypropylene films which produced the obtained test piece similarly, and at real \*\* of 1kg/cm<sup>2</sup>, and the temperature of 120 degrees C, it heated for 5 seconds and the layered product was manufactured.

[0042] The obtained layered product was cut to the strip of paper of 25mm width of face, and T peel strength was measured by part for speed-of-testing/of 300mm. Moreover, adherend was changed into the polystyrene film from the polypropylene film, and T peel strength was measured similarly. The result is shown in Table 1.

(Example 1 of a comparison) In the example 1, the graft copolymer (A) was changed into the styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer (SEBS) "Clayton G1650" (trade name made from shell JAPAN), and it evaluated according to the example 1. The result is shown in Table 1.

[0043]

[Table 1]

	接着剤	被着体	接着 温度 (°C)	接着 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接着 時間 (秒)	T 剥離強度 (kg/25mm)
実施例 1	グラフト 共重合体 (A)	ポリプロピレン	120	1	5	6.3
		ポリスチレン	120	1	5	7.6
比較例 1	SEBS	ポリプロピレン	120	1	5	0.6
		ポリスチレン	120	1	5	5.8

[0044] As shown in Table 1, the adhesives using the graft copolymer (A) in which the polyphase structure of an example 1 is shown are excellent in an adhesive property with the resin of both polypropylene and polystyrene. Although the adhesives of the example 1 of a comparison are excellent in adhesion with polystyrene to it, the adhesive property with polypropylene is low. That is, although the graft copolymer (A) in which the polyphase structure of this invention is shown is effective as adhesives of polypropylene and polystyrene, it turns out that the thing of the example of a comparison is not effective.

[0045] In addition, it is a block copolymer, SEBS used in the example 1 of a comparison does not show polyphase structure, and its molecular weight is also small, and its reinforcement is also small. Therefore, the outstanding bond strength cannot be demonstrated.

(Example 2) In the example 1, except having changed polypropylene into the ethylene-glycidyl methacrylate copolymer "the REKUSU pearl RA 7150" (trade name made from Nippon Oil Chemistry), actuation of an example 1 was repeated and the graft copolymer (B) was obtained. At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft copolymer (B) was 800, and graft efficiency was 63.5%. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in a graft copolymer (B) was 0.3-0.4 micrometers.

[0046] Subsequently, it evaluated like the example 1, using a nylon film, a polystyrene film, and an aluminum film as adherend. The result is shown in Table 2.

(Example 3) In the example 2, except having changed the ethylene-glycidyl methacrylate copolymer "the REKUSU pearl RA 7150" (trade name made from Nippon Oil Chemistry) into the ethylene-ethyl-acrylate-maleic-anhydride copolymer "the bonder in HX8140" (trade name by Sumitomo Chemical Co., Ltd.), the example 2 was repeated and the graft copolymer (C) was obtained. At this time, the number

average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft copolymer (C) was 800, and graft efficiency was 61.6%. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in a graft copolymer (C) was 0.3-0.4 micrometers.

[0047] Subsequently, it evaluated like the example 2, using a nylon film, a polystyrene film, and an aluminum film as adherend. The result is shown in Table 2.

(Examples 2-5 of a comparison) In the example 2, the graft copolymer (B) was changed into an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer "REKUSU pearl RA 7150" (trade name made from Nippon Oil Chemistry) ethylene-ethyl-acrylate-maleic-anhydride copolymer "the bonder in HX8140" (trade name by Sumitomo Chemical Co., Ltd.), or SEBS "Clayton G1650" (trade name made from shell JAPAN), and it evaluated like the example 2. The result is shown in Table 2.

[0048]

[Table 2]

	接着剤	被着体	接着 温度 (°C)	接着 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接着 時間 (秒)	T剥離強度 (kg/25mm)
実施例 2	グラフト 共重合体 (B)	ナイロン	180	1	20	9.3
		ポリスチレン	120	1	5	7.7
		アルミニウム	180	1	5	8.9
実施例 3	グラフト 共重合体 (C)	ナイロン	180	1	20	9.1
		ポリスチレン	120	1	5	7.8
		アルミニウム	180	1	5	8.1
比較例 2	エチレン-アクリ ル酸グリジン ル共重合 体	ナイロン	180	1	20	9.3
		ポリスチレン	120	1	5	0.8
		アルミニウム	80	1	5	8.2
比較例 3	エチレン-アクリ ル酸イチル- 無水マレイン 酸共重合 体	ナイロン	180	1	20	8.9
		ポリスチレン	120	1	5	0.7
		アルミニウム	180	1	5	7.9
比較例 4	SEBS	ナイロン	180	1	20	0.1
		ポリスチレン	120	1	5	5.8
		アルミニウム	180	1	5	0.9

[0049] As shown in Table 2, the graft copolymer (B) in which the polyphase structure of an example 2 and an example 3 is shown, and (C) are excellent in an adhesive property with nylon, polystyrene, and aluminum. So, it is effective also as adhesives of which combination of these three persons. On the other hand, the adhesives of the examples 2-4 of a comparison do not have both nylon and polystyrene; and understand that an adhesive high thing is not effective as adhesives between different-species resin.

(Example 4) In the example 1, except having changed polypropylene into the ethylene-vinylacetate copolymer "Eve FREX 250" (Mitsui and trade name by E. I. du Pont de Nemours Chemical), the example 1 was repeated and the graft copolymer (D) was obtained. At this time, the number average degree of polymerization of the styrene polymer in a graft copolymer (D) was 800, and graft efficiency was 69.4%. Moreover, the mean particle diameter of the resin currently distributed in a graft copolymer (D) was 0.3-0.4 micrometers.

[0050] Next, it evaluated like the example 1, using a polyethylene film, a polystyrene film, and an aluminum film as adherend. The result is shown in Table 3.

(Example 5 of a comparison) In the example 1, the graft copolymer (D) was changed into the ethylene-vinylacetate copolymer "Eve FREX 250" (Mitsui and trade name by E. I. du Pont de Nemours Chemical), and it evaluated according to the example 4. The result is shown in Table 3.

[0051]

[Table 3]

	接着剤	被着体	接着 温度 (°C)	接着 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接着 時間 (秒)	T剥離強度 (kg/25mm)
実施例 4	グラフト 共重合体 (D)	ポリエチレン	120	1	5	5.7
		ポリスチレン	120	1	5	7.7
		アルミニウム	180	1	5	4.4
比較例 5	イソレーン-酢 酸ビニル 共重合体	ポリエチレン	120	1	5	5.8
		ポリスチレン	120	1	5	0.7
		アルミニウム	120	1	5	1.6

[0052] As shown in Table 3, the graft copolymers (A) in which the polyphase structure of an example 4 is shown are polyethylene and polystyrene, and are excellent in adhesion with aluminum. So, it is effective also as adhesives of which combination of these three persons. On the other hand, although polyethylene is strong and the resin of the example 5 of a comparison is pasted up, it turns out that adhesion with polystyrene and aluminum has, and it is not effective as adhesives between different-species resin or between resin metals. [ inadequate ]

[0053] The graft copolymer in which the polyphase structure of using by this invention is shown from the above thing is effective in adhesion between the different-species resin mold goods with which properties, such as a polarity, differ, or adhesion between resin metals. In addition, it set in each example, and the adhesives constituent was what is excellent also in thermal resistance while it was excellent in the melting fluidity at the time of adhesion.

[0054] On the other hand, the adhesives of the example of a comparison are not pasted up on other resin, although specific resin is pasted. So, it is not effective in adhesion between the different-species resin mold goods with which properties, such as a polarity, differ.

[0055] In addition, the technical thought grasped from said embodiment is explained below.

(1) The heating melting mold adhesives constituent according to claim 1 whose segment containing a nonpolar olefin system polymer is an olefin system polymer segment formed from polyethylene, polypropylene, or polybutene. According to this configuration, especially the thermal resistance of adhesives can be raised.

(2) The heating melting mold adhesives constituent according to claim 1 whose particle diameter of the polymer particle currently distributed is 0.001-10 micrometers. Thus, if constituted, the bond strength of adhesives can be raised.

(3) The heating melting mold adhesives constituent according to claim 1 whose vinyl system polymer segment is a vinyl aromatic series monomer, an acrylic ester (meta) monomer, a vinylcyanide monomer, or a vinyl ester monomer. According to this configuration, adhesives can be fabricated easily.

(4) The manufacture approach of the heating melting mold adhesives constituent heated after preparing the solution which dissolved radical polymerization nature organic peroxide and a radical polymerization initiator in the vinyl system monomer, adding this solution in said water suspension liquid and making a vinyl system monomer, radical polymerization nature organic peroxide, and a radical polymerization initiator sink into an olefin system polymer, while making water suspend an olefin system polymer. According to this approach, a heating melting mold adhesives constituent can be manufactured efficiently.

[0056]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, while excelling in the melting fluidity and thermal resistance at the time of heating adhesion according to the adhesives constituent of invention according to claim 1, it excels in the adhesive property between mold goods, such as the shape of the shape of massive [ of thermoplastics ], and a sheet, and a film, and the adhesive property between the different-species resin mold goods with which especially properties, such as a polarity, differ and the adhesive property between resin mold goods and a metal. Therefore, it is useful as adhesives for mold goods, such as autoparts, the electrical and electric equipment and electronic parts, structural components, and miscellaneous goods for days.

[0057] Moreover, according to invention according to claim 2, the flexibility of adhesives can be raised further. In addition, according to invention according to claim 3, the adhesive ability as adhesives, such as peel strength, can be raised.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The heating melting mold adhesives constituent with which it is the graft copolymer which consists of the segment and vinyl system polymer segment containing a nonpolar olefin system polymer, and the dispersed phase formed of one segment consists of thermoplastics in which the polyphase structure currently minutely distributed in the continuous phase formed of the segment of another side is shown.

[Claim 2] The heating melting mold adhesives constituent according to claim 1 whose segment containing a nonpolar olefin system polymer is a copolymer segment of ethylene, and acrylic ester, a methacrylic acid or vinyl ester.

[Claim 3] The heating melting mold adhesives constituent according to claim 1 whose segment containing a nonpolar olefin system polymer is a copolymer segment of ethylene and the monomer containing an epoxy group, a carboxyl group, or a hydroxyl group.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225778

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 151/06	J DH		C 0 9 J 151/06	J DH
C 0 8 L 51/00	L K P		C 0 8 L 51/00	L K P

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-31111	(71)出願人 000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22)出願日 平成7年(1995)2月20日	(72)発明者 杉浦 基之 愛知県安城市箕輪町正福田102 (72)発明者 山田 富穂 愛知県大府市若草町3丁目179番地の1 (72)発明者 大村 博 愛知県知多郡武豊町六貫山5-3-1 (74)代理人 弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 加熱溶融型接着剤組成物

(57)【要約】

【目的】 加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れた加熱溶融型接着剤組成物を提供する。

【構成】 加熱溶融型接着剤組成物は、ポリエチレンやポリプロピレン等の非極性オレフィン系重合体を含むセグメントと、ポリスチレン等のビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体よりなる。このグラフト共重合体は、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す。この接着剤組成物をフィルム状に成形し、被着体間に介装して加熱することにより、被着体同士を強固に接着することができる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂よりなる加熱溶融型接着剤組成物。

【請求項2】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸またはビニルエステルとの共重合体セグメントである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。

【請求項3】 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、エポキシ基、カルボキシル基または水酸基を含有する单量体との共重合体セグメントである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、熱可塑性樹脂の塊状、シート状またはフィルム状の成形品間における接着、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着に利用される加熱溶融型接着剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマー、オレフィン系重合体、ビニル系重合体およびエンジニアリングプラスチックス等の熱可塑性樹脂は、物性、成形性および表面特性等に優れているため、目的に応じて塊状、シート状、フィルム状等に加工して自動車、電気・電子、建築、雑貨等の分野で多く使用されている。そして、これらの成形品は、所望形状の製品とするため、あるいは性能の高度化、機能の多様化を図るために複数の成形品を接着させ、複合化させる必要がある。このため、簡便かつ接着強度の優れた加熱溶融型（ホットメルト型）の接着剤が求められている。

【0003】そのような接着剤として、例えば、特開昭48-89236号公報にはエチレン-酢酸ビニル-グリシルエステル三元共重合体、特開平3-39380号公報には塩素化したプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が開示されている。さらに、特開平3-52980号公報には不飽和カルボン酸（エステル）- $\alpha$ -オレフィン共重合体、特開平6-287531号公報にはスチレン-無水マレイン酸共重合体が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、一般的な熱可塑性樹脂の成形品に対して、これらの種々の接着剤はまだ満足できる接着性を示すには至っていない。しかも、異種の熱可塑性樹脂の成形品間における接着は、両成形品の極性が異なるため、一方の成形品にはある程度接着するものの、他方の成形品にはほとんど接着しない。従って、両成形品間における接着が効果的に行

われないという問題がある。

【0005】この発明は、上記のような従来技術の問題に着目してなされたものである。その目的とするところは、加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れた加熱溶融型接着剤組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究した結果、特定の多相構造を示すグラフト共重合体が熱可塑性エラストマー、オレフィン系重合体、ビニル系重合体およびエンジニアリングプラスチックス等の熱可塑性樹脂との接着性に優れ、かつ溶融時の流動性に優れることを見出し、この発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物の発明では、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとビニル系重合体セグメントとからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントにより形成された分散相が他方のセグメントにより形成された連続相中に微細に分散している多相構造を示す熱可塑性樹脂よりなるものである。

【0008】請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の発明において、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、アクリル酸エステル、メタクリル酸またはビニルエステルとの共重合体セグメントである。なお、アクリルとメタクリルを（メタ）アクリルと総称する。

【0009】請求項3に記載の発明では、請求項1に記載の発明において、非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、エチレンと、エポキシ基、カルボキシル基または水酸基を含有する单量体との共重合体セグメントである。

【0010】以下に、この発明について詳細に説明する。多相構造を示すグラフト共重合体を構成する非極性オレフィン系重合体を含むセグメントとは、高圧ラジカル重合、中低圧イオン重合等で得られる非極性 $\alpha$ -オレフィン单量体の単独重合体、2種類以上の中低圧イオン重合体または非極性 $\alpha$ -オレフィン单量体と極性ビニル系单量体との共重合体より形成されるセグメントをいう。非極性 $\alpha$ -オレフィン单量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1類が挙げられ、なかでもエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1が好ましく使用される。

【0011】上記非極性 $\alpha$ -オレフィン重合体または共重合体〔以下（共）重合体という〕の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密

10

20

30

40

50

度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルベンゼン等を挙げることができる。また、これらの非極性 $\alpha$ -オレフィン(共)重合体は、混合して使用することもできる。

【0012】非極性 $\alpha$ -オレフィン単量体と極性ビニル系単量体とからなる共重合体における極性ビニル単量体とは、非極性 $\alpha$ -オレフィン単量体と共重合可能なビニル基をもった単量体をいう。この単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸セーブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸セーブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等の $\alpha$ , $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリアルオル酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル、イタコン酸モノグリシルエステル等の不飽和グリシル基含有単量体、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、ビニルアルコール等の水酸基含有単量体が挙げられる。

【0013】非極性 $\alpha$ -オレフィン単量体と極性ビニル単量体とからなる共重合体の具体例として、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシル共重合体、エチレン-メタクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体等が挙

げられる。これらの共重合体は、混合して使用することもできる。また、非極性 $\alpha$ -オレフィン(共)重合体と、非極性 $\alpha$ -オレフィンおよび極性ビニル系単量体とからなる共重合体とを混合して使用することもできる。

【0014】これらのオレフィン系重合体のうち、エチレンとエボキシ基、カルボキシル基および水酸基からなる群より選ばれた少なくとも1種の極性基を含有する単量体との共重合体が、接着性の向上を図るために望ましい。例えば、エチレンと(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸グリシル、ビニルアルコール単位を含有する共重合体などが挙げられる。

【0015】また、エチレンと(メタ)アクリル酸エステルまたはビニルエステルとの共重合体であることが、柔軟性を良くするために望ましい。例えば、エチレンと(メタ)アクリル酸メチル、エチル、n-ブチル、2-エチルヘキシルや酢酸ビニルとの共重合体が挙げられる。

【0016】さらに、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンが、耐熱性を高めるために望ましい。次に、多相構造を示すグラフト共重合体を構成する別のセグメントを形成するビニル系重合体とは、ビニル系単量体の重合により形成される重合体をいう。このビニル系単量体としては、具体的にはスチレン、核置換スチレン例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロスチレン、 $\alpha$ -置換スチレン例えば $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、アクリル酸もしくはメタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸の炭素数1~7のアルキルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸の

メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、グリシル、2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体、アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル等のシアノ化ビニル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体、アクリラミド、メタクリラミド等の(メタ)アクリラミド単量体、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類、マレイン酸のモノ、ジーエステル等のビニル単量体の1種または2種以上が挙げられる。これらの中でも特に、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、シアノ化ビニル単量体およびビニルエステル単量体が、成形性に優れることから好ましい。

【0017】多相構造を示すグラフト共重合体は、オレフィン系重合体セグメントが5~95重量%、好ましくは40~90重量%、最も好ましくは55~80重量%を含有する。従って、グラフト共重合体は、ビニル系重合体セグメントを95~5重量%、好ましくは60~10重量%、最も好ましくは45~20重量%含有する。

【0018】オレフィン共重合体セグメントが5重量%未満または95重量%を超えると、接着剤が異種の熱可

5

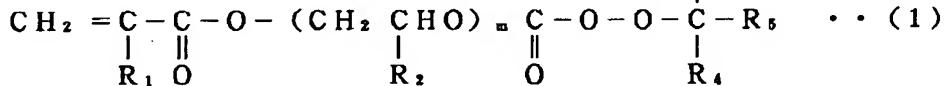
塑性樹脂の成形品の一方と接着するものの、他方と接着しにくくなり好ましくない。

【0019】この発明でいう多相構造を示すグラフト共重合体とは、オレフィン系重合体セグメントまたはビニル系重合体セグメントのマトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系重合体セグメントまたはオレフィン系重合体セグメントがほぼ均一に分散しているものをいう。分散している重合体の粒子径は0.001~10μm、好ましくは0.01~5μm、最も好ましくは0.01~1μmである。分散樹脂粒子径が0.001μm未満の場合、分散相の接着性が低下し、また分散樹脂粒子が10μmを越えると接着剤の強度が低下し好ましくない。

【0020】なお、このグラフト共重合体は、製造上の便宜から、通常オレフィン系重合体セグメントを幹とし、ビニル系重合体セグメントを枝とするが、ビニル系重合体セグメントを幹とし、オレフィン系重合体セグメントを枝とする構造であってもよい。

【0021】多相構造を示すグラフト共重合体中のセグメントの一つであるビニル系重合体の数平均重合度は5~10000、好ましくは10~5000、最も好ましくは50~1000である。数平均重合度が5未満であると、耐熱性が低下するため好ましくない。また、数平均重合度が10000を超えると、溶融時の流動性が悪くなるため好ましくない。

【0022】このグラフト共重合体を製造する方法としては、グラフト化法として一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法によってもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法によるものである。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。\*



【0027】(式中、R<sub>1</sub> は水素原子または炭素数1~2のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子またはメチル基、R<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub> はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sub>5</sub> は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基または炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。mは1または2である。) \*

\* 【0023】以下、多相構造を示すグラフト共重合体の好ましい製造方法を具体的に説明する。すなわち、まずオレフィン系重合体100重量部を水に懸濁せしめる。

別に、少なくとも1種のビニル系单量体5~400重量部に、下記一般式(1)または(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種または2種以上の混合物を、ビニル系单量体100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90°Cであるラジカル重合開始剤をビニル单量体と

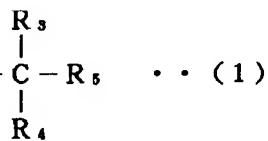
10 ラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を調製する。そして、この溶液を前記水性懸濁液に加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起らぬ条件で加熱し、ビニル系单量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体に含浸せしめる。次いで、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル系单量体とラジカル重合性有機過酸化物とをオレフィン共重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得る。

【0024】このグラフト化前駆体を100~300°Cの溶融下、混練することにより、所望のグラフト共重合体を得ることができる。このとき、グラフト化前駆体に、別にオレフィン系重合体またはビニル系重合体を混合し、溶融下に混練してもグラフト共重合体を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を混練して得られたグラフト共重合体である。

【0025】前記一般式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、下記化学式化1で表される化合物である。

20 【0026】

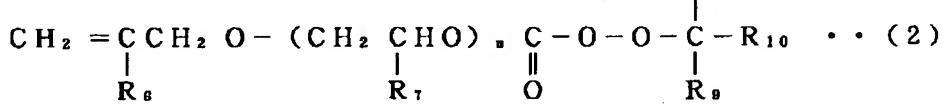
【化1】



※また、前記一般式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物とは、下記化学式化2で表される化合物である。

40 【0028】

【化2】



【0029】(式中、R<sub>6</sub> は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、R<sub>7</sub> は水素原子またはメチル基、R<sub>8</sub> ★50 は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキ

★およびR<sub>9</sub> はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sub>10</sub> は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキ

置換フェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1または2である。)

一般式（1）で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、具体的には  $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート；クミルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート； $p$ -イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシソプロビルカーボネート； $t$ -ブチルペルオキシメタクリロイロキシソプロビルカーボネート； $t$ -アミルペルオキシメタクリロイロキシソプロビルカーボネート； $t$ -ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシソプロビルカーボネート；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシソプロビルカーボネート；クミルペルオキシメタクリロイロキシソプロビルカーボネート。

10 アリルカーボネット；t-ブチルペルオキシメタリルカーボネット；t-アミルペルオキシメタリルカーボネット；t-ヘキシルペルオキシメタリルカーボネット；1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシメタリルカーボネット；p-メンタンペルオキシメタリルカーボネット；クミルペルオキシメタリルカーボネット；t-ブチルペルオキシアリロキシエチルカーボネット；t-アミルペルオキシアリロキシエチルカーボネット；t-ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネット；t-ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネット；t-アミルペルキシメタリロキシエチルカーボネット；t-ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーボネット；t-ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネット；t-アミルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネット；t-ヘキシルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネット；t-ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネット；t-アミルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネット；t-ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネット等を例示することができる。

30 【0031】中でも好ましくは、t-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート；t-ブチルペルオキシアリルカーボネート；t-ブチルペルオキシメタリルカーボネートである。

【0032】この発明の接着剤組成物は、熱プレス等により例えばフィルム状等の所望形状に成形した後に接着剤として使用することができるほか、剪断力のある、例えばロールミキサー、バンパリーミキサー、ニーダー、単軸あるいは二軸の押出成型機等で、他の熱可塑性樹脂と溶融混合し、所望形状に成形した後に使用することもできる。また、粒子状や粉末状として使用することもできる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばエラストマー、ABS系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリーレンサルファイド系樹脂、ポリアリレート系樹脂等を挙げることができる。他の熱可塑性樹脂の配合割合は、前記多相構造を示す熱可塑性樹脂100重量部に対して、1~100重量部が好ましく、特に5~40重量部が好ましい。

【0033】そして、所定形状の接着剤を被着体間に介装して加熱し、接着剤を溶融することにより、被着体同士を接着することができる。この場合、被着体を加圧することが望ましい。接着時の温度、圧力、時間などの接着条件は、接着剤の種類、被着体の種類、接着面積などの条件に応じて適宜設定される。

【0034】被着体としては、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのオレフィン系重合体、ポリアミドなどのエンジニアリングプラスチックス、ビニル系重合体、熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性樹脂やアルミニウムなどの金属が挙げられる。その形状としては、塊状、シート状、フィルム状などが挙げられる。

【0035】この発明では、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、さらに水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系の有機難燃剤、ロジン類、ポリテルペン系樹脂や石油樹脂類等の粘着性付与剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添加剤を添加しても差し支えない。

【0036】この発明の加熱溶融型接着剤組成物を用いることにより、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間または樹脂成形品と金属間における剥離強度や衝撃強度などの接着強度を向上させることができる。しかも、加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れている。

### 【0037】

【実施例】以下に、この発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。

(実施例1) 容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に、オレフィン系重合体としてポリプロピレン「日石ポリプロF450J」(日本石油化学(株)製の商品名)700gを入れ、攪拌、分散した。別に、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイバーB」(日本油脂(株)製の商品名)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてセーブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6gをビニル単量体としてのスチレン300gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入、攪拌した。

【表1】

	接着剤	被着体	接着 温度 (℃)	接着 圧力 (kg/cm²)	接着 時間 (秒)	T剥離強度 (kg/25mm)
実施例1	グラフト共重合体(A)	ポリプロピレン	120	1	5	6.3
		ポリスチレン				7.6
比較例1	SEBS	ポリプロピレン	120	1	5	0.6
		ポリスチレン				5.8

【0044】表1に示したように、実施例1の多相構造を示すグラフト共重合体(A)を用いた接着剤は、ポリ※50

※プロピレンおよびポリスチレンの両方の樹脂との接着性に優れる。それに対し、比較例1の接着剤はポリスチ

11

ンとの接着には優れるが、ポリプロピレンとの接着性は低い。すなわち、本発明の多相構造を示すグラフト共重合体(A)はポリプロピレンとポリスチレンとの接着剤として有効であるが、比較例のものは有効ではないことがわかる。

【0045】なお、比較例1で用いたSEBSは、ブロック共重合体であって、多相構造を示すものではなく、分子量も小さく、かつ強度も小さい。従って、優れた接着強度を発揮することはできない。

(実施例2) 実施例1において、ポリプロピレンをエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」(日本石油化学(株)製の商品名)に変更した以外は実施例1の操作を繰り返してグラフト共重合体(B)を得た。このとき、グラフト共重合体(B)中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は63.5%であった。また、グラフト共重合体(B)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4μmであった。

【0046】次いで、被着体としてナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、アルミニウムフィルムを用いて実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

(実施例3) 実施例2において、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」\*

10

\*(日本石油化学(株)製の商品名)をエチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体「ポンダンHX8140」(住友化学工業(株)製の商品名)に変更した以外は、実施例2を繰り返してグラフト共重合体(C)を得た。このとき、グラフト共重合体(C)中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は61.6%であった。また、グラフト共重合体(C)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4μmであった。

【0047】次いで、被着体としてナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、アルミニウムフィルムを用いて実施例2と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

(比較例2~5) 実施例2において、グラフト共重合体(B)をエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体「レクスパールRA7150」(日本石油化学(株)製の商品名)、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体「ポンダンHX8140」(住友化学工業(株)製の商品名)、またはSEBS「クレイトンG1650」(シェルジャパン(株)製の商品名)に変更し、実施例2と同様にして評価を行った。その結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

	接着剤	被着体	接着 温度 (℃)	接着 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接着 時間 (秒)	T剥离強度 (kg/25mm)
実施例2	グラフト 共重合体 (B)	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.3
			120	1	5	7.7
			180	1	5	8.9
実施例3	グラフト 共重合体 (C)	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.1
			120	1	5	7.8
			180	1	5	8.1
比較例2	エチレン-メタ クリル酸グリシ ジル共重合 体	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	9.3
			120	1	5	0.8
			80	1	5	8.2
比較例3	エチレン-アクリ ル酸エチル-無 水マレイン 酸共重合 体	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	8.9
			120	1	5	0.7
			180	1	5	7.9
比較例4	SEBS	ナイロン ポリスチレン アルミニウム	180	1	20	0.1
			120	1	5	5.8
			180	1	5	0.9

【0049】表2に示したように、実施例2および実施例3の多相構造を示すグラフト共重合体(B)および(C)は、ナイロン、ポリスチレンおよびアルミニウムとの接着性に優れる。それゆえ、これらの3者のどの組み合わせの接着剤としても有効である。これに対し、比較例2~4の接着剤は、ナイロンとポリスチレンの両者ともに接着性の高いものではなく、異種樹脂間の接着剤としては有効ではないことがわかる。

(実施例4) 実施例1において、ポリプロピレンをエチ

※レン-酢酸ビニル共重合体「エバフレックス250」(三井・デュポンケミカル(株)製の商品名)に変更した以外は、実施例1を繰り返してグラフト共重合体(D)を得た。このとき、グラフト共重合体(D)中のスチレン重合体の数平均重合度は800、グラフト効率は69.4%であった。また、グラフト共重合体(D)中に分散している樹脂の平均粒子径は0.3~0.4μmであった。

【0050】次に、被着体としてポリエチレンフィル

13

ム、ポリスチレンフィルム、アルミフィルムを用い、実施例1と同様にして評価を行った。その結果を表3に示す。

(比較例5) 実施例1において、グラフト共重合体

(D) をエチレン-酢酸ビニル共重合体「エバフレック\*

14

\*ス250」(三井・デュポンケミカル(株)製の商品名)に変更し、実施例4に準じて評価を行った。その結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	接着剤	被着体	接着 温度 (°C)	接着 圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	接着 時間 (秒)	T剥离強度 (kg/25mm)
実施例4	グラフト 共重合体 (D)	ポリエチレン	120	1	5	5.7
		ポリスチレン	120	1	5	7.7
		アルミニウム	180	1	5	4.4
比較例5	エチレン-酢 酸ビニル 共重合体	ポリエチレン	120	1	5	5.8
		ポリスチレン	120	1	5	0.7
		アルミニウム	120	1	5	1.6

【0052】表3に示したように、実施例4の多相構造を示すグラフト共重合体(A)は、ポリエチレン、ポリスチレンのおよびアルミニウムとの接着に優れる。それゆえ、これらの3者のどの組み合わせの接着剤としても有効である。これに対し、比較例5の樹脂はポリエチレンとは強く接着するが、ポリスチレンやアルミニウムとの接着は不十分であり、異種樹脂間や樹脂金属間での接着剤としては有効ではないことがわかる。

【0053】以上のことより、この発明で用いる多相構造を示すグラフト共重合体は、極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着や樹脂金属間での接着に有効である。なお、各実施例において、接着剤組成物は、接着時における溶融流動性に優れるとともに、耐熱性にも優れるものであった。

【0054】一方、比較例の接着剤は、特定の樹脂には接着するが、他の樹脂には接着しない。それゆえ、極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着には有効ではない。

【0055】なお、前記実施態様より把握される技術的思想について、以下に説明する。

(1) 非極性オレフィン系重合体を含むセグメントが、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリブテンより形成されるオレフィン系重合体セグメントである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。この構成によれば、特に接着剤の耐熱性を高めることができる。

(2) 分散している重合体粒子の粒子径が0.001~10μmである請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。このように構成すれば、接着剤の接着強度を高める※

20

※ことができる。

(3) ビニル系重合体セグメントが、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、シアノ化ビニル単量体またはビニルエステル単量体である請求項1に記載の加熱溶融型接着剤組成物。この構成によれば、接着剤の成形を容易に行うことができる。

(4) オレフィン系重合体を水に懸濁させるとともに、ビニル系単量体にラジカル重合性有機過酸化物とラジカル重合開始剤を溶解した溶液を調製し、この溶液を前記水懸濁液に添加してビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤をオレフィン系重合体に含浸せしめた後、加熱する加熱溶融型接着剤組成物の製造方法。この方法によれば、加熱溶融型接着剤組成物を効率良く製造することができる。

【0056】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1に記載の発明の接着剤組成物によれば、加熱接着時における溶融流動性および耐熱性に優れるとともに、熱可塑性樹脂の塊状、シート状、フィルム状等の成形品間における接着性、特に極性等の性質の異なる異種樹脂成形品間における接着性や樹脂成形品と金属間における接着性に優れている。従って、自動車部品、電気・電子部品、建築用部品、日用雑貨等の成形品用の接着剤として有用である。

【0057】また、請求項2に記載の発明によれば、さらに接着剤の柔軟性を高めることができる。加えて、請求項3に記載の発明によれば、剥離強度などの接着剤としての接着性能を高めることができる。

30

40